

1/7/8
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008934604

WPI Acc No: 1992-061873/199208

**Fastener used for bolt, nut or small screw in automobile mfr. -
consisting of alkoxy silane contg. primer adhered to screw section using
acryl-based microcapsule adhesive**

Patent Assignee: TOA GOSEI CHEM IND LTD (TOAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4008905	A	19920113			199208	B
<u>JP 2666520</u>	B2	19971022	JP 90111190	A	19900426	199747

Priority Applications (No Type Date): JP 90111190 A 19900426

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2666520 B2 10 F16B-033/06 Previous Publ. patent JP 4008905

Abstract (Basic): JP 4008905 A

A primer contains an amino alkoxy silane cpd and an oxysilane ring cpd as an effective component. The primer is applied to the screw section. An acryl-based microcapsule adhesive is formed by blending an acrylic resin with a functional gp having reactivity to the effective component. The adhesive is applied to the screw section.

USE/ADVANTAGE - The fastener is used for a bolt, nut, or small screw for use in fastening or assembling of automobile, machines, or electronics field. The fastener features superior adhesion after fastening, providing high locking effect. The fastener also has superior screw rustproofing and precoated adhesive preservation. The amino gp-provided alkoxy silane cpd comprises; A silicon cpd with an amino gp and an alkoxy gp. The oxysilane ring-provided cpd comprises; A bisphenol A and F epoxy resin, or glycidyl amine epoxy resin.

Dwg.0/0

Derwent Class: A28; A81; G03; Q61

International Patent Class (Main): F16B-033/06

International Patent Class (Additional): C09J-005/00; F16B-039/22

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
F16B 33/06			F16B 33/06
C09J 5/00	JGP		C09J 5/00
	JGR		JGP
	JGU		JGR
F16B 33/06			F16B 33/06
			H
請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平2-111190	(73) 特許権者	999999999 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目14番 1 号
(22) 出願日	平成 2 年(1990) 4 月26日	(72) 発明者	石崎 謙一 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研 究所内
(65) 公開番号	特開平4-8905	(72) 発明者	広瀬 俊良 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研 究所内
(43) 公開日	平成 4 年(1992) 1 月13日	(72) 発明者	磯部 安司 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成化学工業株式会社名古屋総合研 究所内
		審査官	山下 喜代治
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ファスナ

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ねじ部にアミノ基を有するアルコキシシラン化合物及びオキシラン環を有する化合物を有効成分とするプライマーを予め塗布し、次いで該ねじ部に前記有効成分と反応性の官能基を有するアクリル樹脂を配合したアクリル系マイクロカプセル型接着剤を塗布してなる金属製ファスナ。

【発明の詳細な説明】

(イ) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動車、機械及び電機等の産業分野で広く用いられ、締結・組み立て分野においては、必須とも言える化学的な固着用ファスナ、即ちボルト、ナット及び小ねじ等に関するものである。

〔従来の技術〕

2

締結のゆるみ止めに関しては、従来から多くの方法が提案され、工業的に採用されている。

例えばアクリル系の重合性成分とその重合開始剤の 2 成分からなり、2 成分が接触することにより、硬化反応を起こして接着剤として機能するアクリル系接着剤であって、その一方の成分をマイクロカプセルに内包させ、他の成分はそのままの状態とし、両者を混合してなる接着剤、即ちアクリル系マイクロカプセル型接着剤、或いは該接着剤にフィルム形成性物質を加えてねじ部にプレコートした締め付け用ねじは公知である。

10 該ねじは、締結時の圧縮、摩擦作用によりマイクロカプセルが破壊して起こる化学反応を利用して、ねじ同士を強固に接着させるものであり、使い易さと強力なゆるみ止め効果を有する為、工業的に広く採用されている。

また、アクリル系マイクロカプセル型接着剤をねじ部

に塗布する前に、プライマーを用いることも公知である。しかしながら、これらはプライマー単独での効果による接着性能の向上が目的であり、プライマーと接着剤中のバインダーとの相互作用にまで言及した例はなく、更に両者を防錆性や保管性を目的として組み合わせて用いた例もない。

〔発明が解決しようとする課題〕

金属製ファスナに用いられる材料の主体は、鉄に亜鉛等のメッキを施したものであり、通常は更にクロメート処理を施す場合が多い。

しかしこのクロメート処理層は加熱により亀裂が生じ易く、またメッキ層も締結時の接触等により、キズが発生することが多く、これらを原因として金属製ファスナは防錆製が急激に低下するという問題点があった。

更に、プレコートしたアクリル系マイクロカプセル型接着剤は、その塗布された金属製ファスナの材質によって、硬化速度及び接着力に大きな差を生じ、かつプレコート後の保管性が悪いという問題点もあった。

(ロ) 発明の構成

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、前記課題を解決すべき鋭意検討した結果、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物（以下「アミノシラン化合物」と称する。）及びオキシラン環を有する化合物も有効成分とするプライマーを予めねじ部に塗布し、次いで前記有効成分と反応性の官能基を有するアクリル樹脂を、バインダーとして配合したアクリル系マイクロカプセル型接着剤を該ねじ部に塗布することにより、前記課題、即ち、加熱等による防錆性の低下を抑え、ゆるみ止め効果を損なうことなく、保管性を向上すること及び材質の影響を軽減でき、同時に接着性能の大幅な向上が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔金属性ファスナ〕

本発明でいう「ファスナ」とは、六角ボルト、タッピングネジ、ワッシャー付きボルト、十字穴丸ねじ、頭なしネジ及びマイナスねじ等の雄ねじ、ナット等の雌ねじ並びにその他のねじ部を有する締結具一般を指す。

適用できる好ましいねじ径は、M3～30で更に好ましくは、M4～20である。

材質は鉄、鋼、ステンレス鋼、真鍮、アルミニウム及び銅等が挙げられ、場合によって各種のメッキ及び又は表面処理が施されたものである。

メッキとしては、亜鉛、亜鉛／ニッケル、亜鉛／鉄、クロム及びカドミウム等が挙げられ、表面処理としては有色、ユニクロ及び黒色等の各種クロメート処理並びに

リン酸処理等が挙げられる。

これらのファスナはプライマー処理する前に塩素系溶剤等で脱脂することも可能である。

〔プライマー〕

本発明で用いるプライマーは、アミノシラン化合物多びオキシラン環を有する化合物を有効成分とするもので、これに必要に応じて溶剤や各種添加剤を配合したものである。

10 アミノシラン化合物とオキシラン環を有する化合物との好ましい比率は、重量比で90/10～5/95であり、より好ましくは、70/30/70である。

この割合を外れると塗布対象物への塗工に際し、造膜性が低下したり、効果速度が低下したりして、塗膜耐久性能が損なわれる恐れがある。

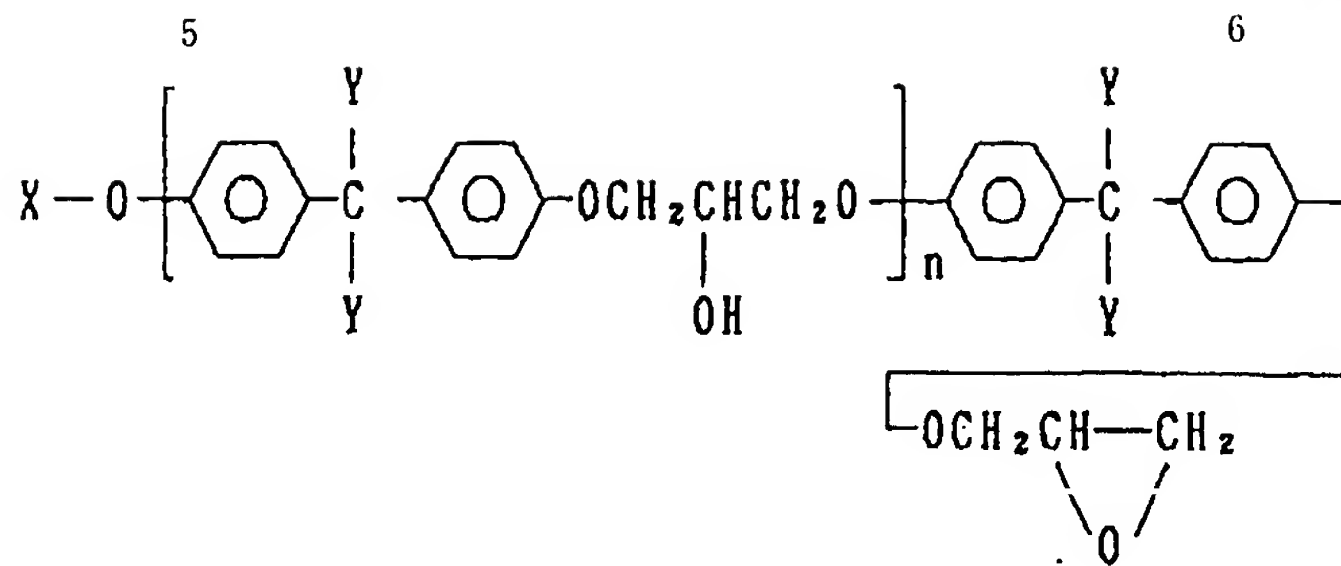
(アミノシラン化合物)

本発明に用いられるプライマーの有効成分の一つであるアミノシラン化合物とは、アミノ基を含有しアルコキシ基を有するケイ素化合物であり、その具体例としては、例えばアミノメチルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン及びγ-アミノイソブチルトリエトキシシラン等の1個のアミノアルキル基と3個のアルコキシ基を有するアミノアルキルトリアルコキシシラン；N-（β-アミノエチル）アミノメチルトリエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノメチルトリエトキシシラン及びN-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のN-（アミノアルキル）アミノアルキル基と3個のアルコキシ基を有するN-（アミノアルキル）アミノアルキルトリアルコキシシラン；アミノメチルメチルジエトキシシラン及びγ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノアルキル基と2個のアルコキシ基を有するアミノアルキルアルキルジアルコキシシラン；N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のN-（アミノアルキル）アミノアルキル基と2個のアルコキシ基を有するN-（アミノアルキル）アミノアルキルジアルコキシシラン等が挙げられ、このうち、アルコキシ基を2個以上有するアミノシラン化合物が、マイクロカプセル型接着剤の接着力及びプレコート後の保管性や防錆性の向上結果が大きく、好ましいものである。

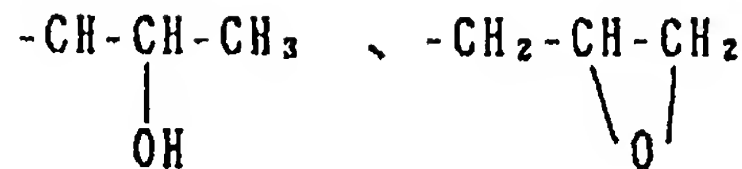
(オキシラン環を有する化合物)

本発明に用いられるプライマーのもう一つの有効成分であるオキシラン環を有する化合物の具体例としては次のようなものが挙げられる。

①ビスフェノールA及びF型エポキシ樹脂



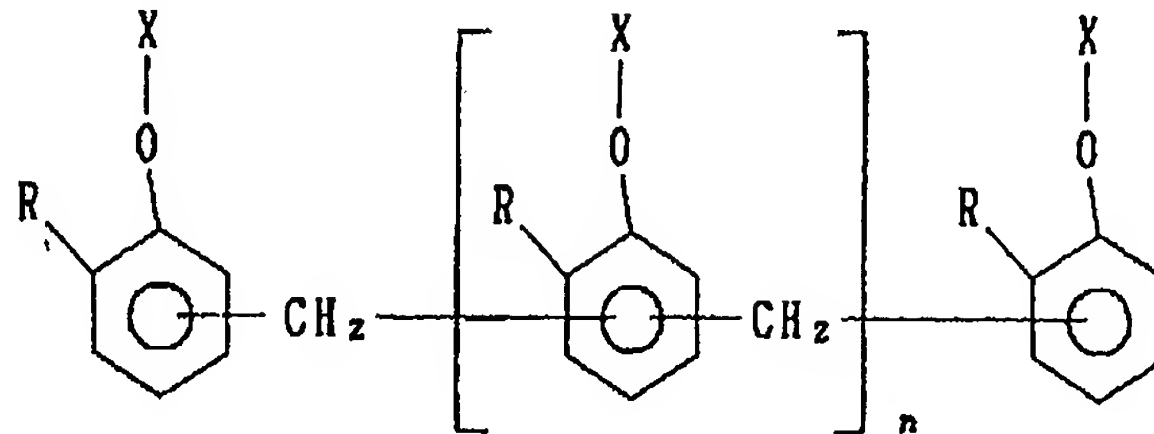
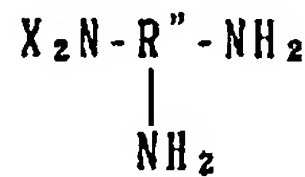
ここで、Xは



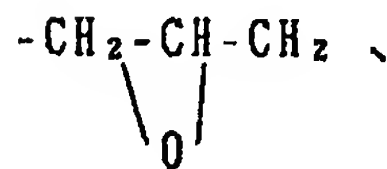
又は水素を、Yはアルキル基又は水素を指す。

②グリシジルアミン型エポキシ樹脂、例えば、

$\text{X}_2\text{N-R}'\text{-NH}_2$ 、



ここで、Xは



Rはアルキル基、アラアルキル基等を指す。

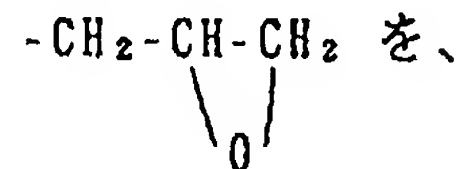
④上記エポキシ樹脂以外のオキシラン環を有する化合物、例えばオキシラン環とアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物があり、具体的にはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシドキシアルキルアルキルジアルコキシシラン等が挙げられ、中でもアルコキシ基を2個以上有するものが好ましい。

(溶剤)

適当な塗工性をもつ液状組成物として使用するために、前記プライマー主成分に極性溶剤又は非極性溶剤を併用して溶液型として使用するか、或いは水系溶媒に溶解して水性型とするか又は水に乳化させてエマルジョン型として使用する方法がある。

具体的には、溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン又はアセチルアセトン等のケトン系溶剤、エタノール、イソプロパノール

10 ここで、Xは



R' 及び R'' はアルキレン基、アラアルキレン基、シクロアルキレン基等を指す。

③ノブラック型エポキシ樹脂、例えば

又はブタノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル又は酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルセロソプル、エチルセロソプル又はプロピレングリコールメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられ、それらの中から一種又は二種以上を適当に選択して、使用し溶液型とすることができ、また水-アルコール系溶剤に溶解して水性型とする方法、乳化剤と共に水中にエマルジョン化する方法が挙げられる。

この内、プライマー自体の安定性や塗布後の塗膜性能が良い点から、溶液型とすることが好ましい。

(添加剤)

プライマーには、更に種々の目的で各種の添加剤を添加することができる。

例えば、防錆性を向上させるためにクロム酸塩又はリン信塩等の防錆剤；シロキサン結合の生成を促進するために有機カルボン酸の重金属塩、有機酸のアモニウム塩又はアミン化合物等の結合触媒；塗工時の流れ性を改良するために、微粉状シリカ又はベントナイト等のチクソトロピー性付与剤；塗膜の熱による酸化や光による分解を防止するフェノール、リンク又は硫黄系の酸化防止剤や、ベンゾトリアゾール又はベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤等が挙げられる。

50 [アクリル系マイクロカプセル型接着剤]

本発明で用いるアクリル系マイクロカプセル型接着剤とは、アクリレート単量体及び／又はメタクリレート単量体（以下「（メタ）アクリレート単量体」と称する。）、カプセル化された有機過酸化物、並びに当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤（以下「還元剤」と称する。）よりなる接着剤組成物に、バインダーとして官能基を有するアクリル樹脂を配合させてなる接着剤である。

（（メタ））アクリレート単量体

本発明で使用される（メタ）アクリレート単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホシスアイト、アセトキシエチル（メタ）アクリレート及びメモリアルビトール（メタ）アクリレート等のモノ（メタ）アクリレート；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオール（メタ）アクリレート、多塩基酸とポリオール並びにアクリル酸及び／またはメタクリル酸（以下「（メタ）アクリル酸」と称する。）を脱水縮合しポリエステル化反応により得られるポリエステルジ（メタ）アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレングリコール、ジエチレングリコール又はトリエチレングリコール並びにエポキシ化ビスフェノールAとの縮合体と（メタ）アクリル酸より得られるジ（メタ）アクリレート、ジイソシアネートとグリコール及びヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレートより得られるポリウレタンジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート；更にグリセン、トリメチロールプロパン又はペンタエリスリトール等と（メタ）アクリル酸から得られる（メタ）アクリレート構造を2個以上含む化合物が挙げられる。

これらの（メタ）アクリレート単量体の内、エチレングリコール、ジエチレングリコールトリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート；エチレングリコール、ジエチレングリコール又はトリエチレングリコール並びにエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と（メタ）アクリル酸より得られるジ（メタ）アクリレートが、接着剤とした場合の装着力がよく特に好ましい。

本発明における（メタ）アクリレート単量体はそのまま、本接着剤を構成する他の成分と物理的に均一な混合

を行えば使用可能であるが、下述の方法で水中の乳化させると、薬傷の危険性を減らすことができ、且つ塗工法も大幅に改良されることができるので好ましい。

具体的には、界面活性があり、かつ数平均分子量が1000～5000程度の重合体の水溶液に、高撹拌下で、（メ）アクリレート単量体を徐々に添加することにより、該単量体を乳化することができる。

この際、皮膜形成能を持つ水溶性重合体及び／又は水分散性重合体を、（メタ）アクリレート単量体の乳化時に同時に添加するか、又は乳化させた後に添加すると、得られた装着剤は、塗工後の表面に樹脂皮膜を形成し、所謂ドライタッチな塗工面になり、取り扱い易かつ安全になる。

また後述のような皮膜形成能を持ち、かつ（メタ）アクリレート単量体を水中に乳化し得る水溶性及び／又は水分散性重合体を用いた場合には、一段の方法で目的物を得ることができるので更に好ましい。

皮膜形成能を持ち（メタ）アクリレート単量体を水中に乳化し得る重合体としては、ケン化度が70～99モル%のポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシヒドロキシプロピルセルロース、エチレンマレイン酸無水物共重合体、水溶性は水とアルコールとの混合溶媒に可能なナイロン重合体、尿素ホルマリン重合体、或はポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロック共重合体、酢酸ビニル共重合体、メチルビニルエーテル共重合体、ポリビニルピロリドン等の水溶性重合体；その他ウレタン樹脂エマルジョン、クロロプレン重合体エマルジョン、又はブタジエン-アクリロニトリルエマルジョン等の水分散性重合体が挙げられる。

これらの重合体のうち、ケン化度が70～99%のポリビニルアルコール、水溶性又は水とアルコールとの混合触媒に可溶なナイロン重合体、若しくはこれらの混合物が、本発明における接着剤において好適な条件を与えるので好ましい。

これらの重合体の配合量は、（メタ）アクリレート単量体100重量部に対して、0.5～30重量部とすると、得られる接着剤の接着能がよく好ましい。

（有機過酸化物）

粉末状又は液状の有機過酸化物は以下の方法等でカプセル化することができる。

例えば、微粉末状又は油滴状の有機過酸化物をpH7.5～9のメチロール化反応で得た尿素ホルマリンのプレポリマー中に分散させ、pHを2～3に下げ、かつ反応温度を35～45℃に維持すると、メチレン化反応により過酸化物粉体又は油滴の表面に生成ポリマーを沈積させながらカプセル化できる。

本発明で用いる有機過酸化物としては、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル及びジアルシルパーオキ

サイド等が挙げられる。

カプセル化された有機過酸化物の使用量は、(メタ)アクリレート単量体100重量部に対し、その有効成分として0.2～5重量部が好ましく、より好ましくは0.5～4重量部である。

0.2重量部に満たない時は接着性能が充分に発揮されず、他方5重量部を超える場合には適正量を超えて異物として混入され接着能が低下する恐れがある。

(還元剤)

当該化合物(メタ)アクリレート単量体中に溶解又は均一に分散させて使用することができるが、(メタ)アクリレート単量体を乳化して使用する時は、乳化時に加えて均一に分散させる方が好ましい。

当該化合物は、同時に使用する有機過酸化物と対応させて用いられることが好ましく、例えば有機ハイドロパーオキサイド又はパーオキシエステルに対しては、銅、コバルト又はマンガン等の有機酸塩；エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素又は2-メチルカプトベンズイミダゾール等の疎水性のメルカプト化合物；ヒドラジン、2-ヒドロキシヒドラジン又はベンゾイルヒドラジン等のヒドラジン誘導体；p-トルエンスルフィン酸ソーダ、L-アスコルビン酸又はトリエチルジアミン等が好ましく用いられる。

これらの内、エチレンチオ尿素又はL-アスコルビン酸を使用すると、レドックス反応性が大きくなり特に好ましい。

ジアシルパーオキサイドに対しては、ジメチルアニリン、ジメチル-p-トリイジン、ジエチル-p-トリイジン、N,N-ジメチル-p-アニシジン、o-スルホ安息香酸イミド、メルカプトエタノール、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオ乳酸、α-酪酸、メルカプトトリエチルアミン或いはo-又はn-チオサリチル酸等の水溶性メルカプト化合物等が好ましく用いられ、より好ましくはジメチル-p-トリイジン又はo-スルホ安息香酸イミドである。

当該化合物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、より好ましくは、0.3～2重量部である。

0.1重量部に満たない時はレドックス反応性が弱く、常温以下における接着能は有せず、他方5重量部を超える場合はレドックス反応機構のバランスを失い、接着性能の保存安定性が悪くなり各々好ましくない。

(アクリル樹脂)

本発明は、該プレコートされる接着剤にバインダーとして、前記プライマーの有効成分と反応性の官能基を有するアクリル樹脂、即ち該官能基を有するアクリル系単量体を共重合組成に持つ樹脂を配合したことを特徴と一つとするものである。

本発明に用いられる該有効成分と反応性の官能基を有するアクリル樹脂のうち、その構成単位として水産基を

持つアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの単量体、例えばヒドロキシメチルアクリレート又はヒドロキシエチルアクリレート等、或いは(メタ)アクリル酸単量体を共重合体組成としたものを用いると、本発明の奏する効果、即ち、防錆性等が大きくなるのは好ましい。

該構成単位の含有率は、該アクリル樹脂全体な10～40重量%が好ましく、より好ましくは15～30重量%である。

10重量%に満たない場合は接着剤と被着材であるねじ部との密着性の向上効果が不十分であり、40重量%を超えると保存安定性等に悪影響を及ぼす。

該樹脂の分子量は、特に限定されるものではないが、本接着剤への均一分散性の面から数平均分子量にして5000～15000程度のものが好ましい。

該アクリル樹脂の使用量は(メタ)アクリレート単量体100部に対し0.1～2重量部が好ましく、更に好ましくは0.3～1.5重量部である。

0.1重量部に満たない場合は接着剤とねじとの密着性の向上効果が不十分であり、2重量部を超えると保存安定性、反応性等に悪影響を及ぼす。

(添加剤)

接着剤の改良を目的として、例えばチクソトロピック性を付与するために通常用いられるタルク、シリカ、アルミナ又は炭酸カルシウム；長時間のポットライフ性を保つためにヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,4-ジントロアニソール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール又はクロロフィル類の様なキレート剤等を添加することができる。

〔ねじ部への施工法〕

プライマーをファスナに塗布する方法としては、プライマー中に浸漬する方法、スプレー塗装又は刷毛塗りする方法等、一般的な方法が採用できる。

プライマーは原則としてねじ部に塗布されれば十分であるが、ファスナ全体が被覆される方が防錆性が向上し好ましい。

塗布後、常温又は加熱条件下で乾燥又は焼付けし、塗膜を形成させる。その条件は常温～250℃で20秒～数時間、好ましくは、1～60分である。乾燥後の塗膜厚は0.1～30μである。

プライマーを施した後、マイクロカプセル接着剤をねじ部の全周又は一部に塗布するが、その方法としては、ロールコート法、浸漬法、滴下法又は刷毛塗り法等が適用できる。

塗布後の乾燥条件は、常温～150℃で5～60分である。乾燥後の膜厚はねじサイズ、ねじの山/谷で異なり、一概に言えないが、10～1000μ程度である。

〔作用〕

かかるバインダー及びプライマーを用いることにより、防錆性や接着性能を向上させることができる理由は

定かではないが、次のように推定される。

① アミノシラン化合物及びオキシラン環を有する化合物を有効成分とするプライマーが金属表面に作用し、樹脂膜が形成され、接着性能を阻害することなく耐亀裂性及び耐傷性の作用を発揮すること。更に該樹脂膜自体はアクリル系接着剤の効果触媒として働くことなく又硬化触媒として作用する金属イオンの被着面からの溶出を効果的に阻止することにより、該ファスナ自体及びプレコートした被着剤双方の保管性が向上されるため。

② 被着剤中にバインダーとして配合された官能基を有するアクリル樹脂中のアクリロイル基、水酸基、カルボン酸基等と上記プライマーの有効成分との反応により、金属表面と接着剤との密着性が増し、締結時における被着剤のハガレ等が防止されたため接着性能大幅な向上が達成されるため。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のファスナの評価は次の方法によって行った。

(プライマーの処理方法)

10mm径、長さ40mmのねじをプライマー組成物に浸漬後、80℃で10分間乾燥を行ってプライマー処理されたねじを得た。

(接着剤組成物のねじへの塗工)

プライマー処理されたねじの溝部に、水性状接着剤組成物0.2g(固形分換算)を均一に塗布し、次いで80℃で10分間乾燥を行って、表面にタックのない皮膜を形成した接着締め付け型のネジを得た。

(接着性試験)

前記の塗工されたねじに300kg重・cmのトルクにてナットを締め付け、23℃で2時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

(防錆性試験)

前記の塗工されたねじを塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を行い、白色腐食生成物を生じるまでの時間を測定した。

(保管性試験)

前記の塗工されたねじを、40℃×60日間及び40℃×90日間放置した後、300kg重・cmのトルクにてナットを締め付けて、23℃で24時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

実施例 1

(メタ)アクリレート単量体乳化液の調製)

2ℓビーカーに純水860g、ゴーセノールGM-14(ケン化度86モル%、平均重量度1400の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学工業(株)製)68g、AQ-ナイロンA-90(水溶性ナイロン、ガラス転移温度15℃、東レ(株)製)19gを仕込み、水溶液にした。

その後プロペラ型攪拌装置で500rpmの攪拌下で、NK BPE-200(2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエト

キシ)フェニル]プロパン、新中村化学工業(株)製)1000g、ジメチルーp-トリイジン5gを投入して2時間攪拌を続け、水性状乳化液を得た。

この乳化液は平均粒径4μmの乳化粒子を有し、B型粘度計6rpmにて6000cpsの粘度であった。

(有機過酸化物のカプセル化)

1ℓに、37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131g及びトリエタノールアミン1.7gを仕込み、70℃にてプロペラ型攪拌装置を用いて300rpmで2時間攪拌反応させてpH8.1及びB型粘度計による60rpmの粘度が7.7cpsであるプレポリマーを得た。

次いで2ℓビーカーに前記のプレポリマー水溶液525gと純水400gを仕込み、1N硫酸でpHを2.5に調整後、ベンゾイルパーオキサイド26gを投入し、40℃に昇温し、ホモジナイザーで5000rpmの攪拌下にて6時間反応させた。

この間4時間目と6時間目に純水を各々300cc及び添加した。更に以後プロペラ型攪拌装置を用いて300rpmの攪拌下にて14時間反応を続けた。

得られたスラリーを1N水酸化ナトリウム水溶液で中和し、純水及びメタノールで洗浄して、40℃にて棚段乾燥を行った結果、ベンゾイルパーオキサイドを15重量%含み、尿素-ホルマリン樹脂を皮膜とする平均粒径50μmのカプセル173gを得た。

(プライマーの調製)

エポコート1004(エポキシ当量925のエポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製)5gをメチルエチルケトン90gに溶解し、A-1100(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、日本ユニカー(株)製)5gを混合しプライマーを得た。

(製着剤組成物の調製)

前記で得られた(メタ)アクリレート単量体500g、カプセル化された有機過酸化物34g(ベンゾイルパーオキサイドとして5.1g含有)、アクリル樹脂S-1(構成単位として、アクリル酸単量体を6重量%及びヒドロキシエチルアクリレート単量体を18重量%を含有したアクリル樹脂エマルジョン)2gを1ℓビーカーに投入して、ホモジナイザーで2000rpmにて5分間攪拌を行い、水性状接着剤組成物を得た。

当該液を上記プライマーにより処理された有色クロマトからなるねじに塗布し、前記の評価方法に従って接着性試験を行い、その結果を表1に、防錆性試験及び保管性試験を行い、その結果を表2に示した。

実施例 2～8

アクリル樹脂、プライマー又は使用したねじの材質を表1のように変えた以外は、実施例1と同様の条件で接着性試験を行った。その結果を表1に示した。

実施例 9

ゴーセノールGM-14(ケン化度86モル%、平均重合度1400の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学

工業（株）製）0.5gを純水90gに溶解して得られた水溶液に、エピコート828（エポキシ等量189のエポキシ樹脂、油化シエルエポキシ（株）製）5g-A-1120（N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー（株）製）5gを混合攪拌し、水性プライマー組成物を得た。

上記プライマーを使用した以外は実施例1と同様の条件で接着性試験を行った。

その結果、有色クロメートねじにおける接着強度は、460kg重・cmであった。

比較例 1

接着剤中に配合するアクリル樹脂S-1に代え、ウレタン樹脂エマルジョンUE-1300（東亜合成化学工業（株）製）を用いた以外は実施例1と同様の条件で接着性試験を行った。その結果を表1に示した。

比較例 2

プライマーを、SS1490（3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、トーレ・シリコーン（株）製）をメタノールで10倍に希釈したものを用いた以外は、実施例1と同様の条件で接着試験を行った。その結果を表1に示した。

比較例 3

プライマーを、A-187（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー（株）製）をメタノールで10倍に希釈したものを用いた以外は、実施例1と同様の条件で接着性試験を行い、その結果を表1に、防錆性試験を行い、その結果を表2に示した。

比較例 4

プライマーを使用しない以外は実施例1と同様の条件で接着性試験を行った。その結果を表1に示した。

比較例 5

アクリル樹脂を用いない以外は実施例1と同様の条件で接着性試験を行った。その結果を表1に示した。

比較例 6

アクリル樹脂もプライマーも使用しない以外は実施例1と同様の条件で、接着性試験を行い、その結果を表1に、防錆性及び保管性試験を行ない、その結果を表2に示した。

表

	添加バイ ンダー	プライマー	ねじ材質	防錆性試 験結果	保管性試験結果		
					初期	60日後	90日後
実施例 1	S-1	エピコート1004/ A-1100	有色クロ メート	204時間	480kg重・cm	460kg重・cm	450kg重・cm
比較例 3	同上	A-187	同上	108時間			
比較例 6	—	—	同上	96時間	390kg重・cm	280kg重・cm	250kg重・cm

S-1…アクリル樹脂エマルジョン

S-2…アクリル樹脂エマルジョン（構成単位として、アクリル酸単量体を5重量%及びヒドロキシエチル

表

1

	添加バイ ンダー	プライマ ー	ねじ材質	接着性試験 結果
実施 例 1	S-1	エピコー ト1004/ A-1100	有色クロ メート	480kg重・cm
実施 例 2	S-2	同上	同上	460kg重・cm
実施 例 3	S-3	同上	同上	470kg重・cm
実施 例 4	S-1	エピコー ト1004/ A-1120	同上	470kg重・cm
実施 例 5	同上	エピコー ト1004/ A-1100	光沢クロ メート	450kg重・cm
実施 例 6	同上	同上	オリーブ クロメー ト	490kg重・cm
実施 例 7	同上	同上	黒色クロ メート	490kg重・cm
実施 例 8	同上	同上	SUS-304	470kg重・cm
比較 例 1	UE-1300	同上	有色クロ メート	400kg重・cm
比較 例 2	S-1	SS-1490	同上	410kg重・cm
比較 例 3	同上	A-187	同上	410kg重・cm
比較 例 4	同上	同上	同上	380kg重・cm
比較 例 5	—	エピコー ト1004/ A-1100	同上	370kg重・cm
比較 例 6	—	—	同上	390kg重・cm

なお略号については、表2に注記した。

2

アクリレート単量体を15重量%含有)

S-3...アクリル樹脂エマルジョン(構成単位として、アクリル酸単量体を4重量%、メタクリル酸単量体を3重量%及びヒドロキシエチルアクリレート単量体を5重量%含有)

UE-1300...ウレタン樹脂エマルジョン、東亜合成化学工業(株)製

エピコート1004...エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製

A-1100... γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー(株)製

A-1120...N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー(株)製

SS-1490...3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、トーレ・シリコーン(株)製

A-187... γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー(株)製

(ハ) 発明の効果

本発明のファスナは、締結後の接着性に優れているため緩み止め効果が大きく、かつ多種類の金属材料を基とするため、幅広い産業分野で用いることができる。

10

しかも、従来品と異なり、ネジ部の防錆性とプレコートした接着剤の保管性にも優れるため、従来の産業分野以外にも用途が広げることが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁴

39/22

識別記号

庁内整理番号

F I

39/22

B

(56) 参考文献

特開 昭64-108284 (J P, A)

特開 平1-108284 (J P, A)

特開 昭59-122598 (J P, A)

特開 昭50-1251 (J P, A)

特開 昭49-128161 (J P, A)

特開 昭60-44613 (J P, A)

特開 昭59-127681 J P, A)

実開 昭62-141914 (J P, U)